

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-120393  
(43)Date of publication of application : 14.05.1996

(51)Int.CI. C22C 33/02  
B22F 1/00  
C22C 38/00  
C22C 38/02  
H01F 1/22

(21)Application number : 06-234354 (71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO LTD  
(22)Date of filing : 02.09.1994 (72)Inventor : YAMASHITA OSAMU  
UEDA MASAMI

(30)Priority  
Priority number : 06225857 Priority date : 26.08.1994 Priority country : JP

## (54) PRODUCTION OF IRON-SILICON SOFT MAGNETIC SINTERED ALLOY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide the magnetic alloy with improved fluidability during the forming, and with the excellent magnetic characteristic by adding kneading and the prescribed binder to the fine powder of Fe-Si alloy, and forming it after the granulation, formation and degreasing.

CONSTITUTION: The binder consisting of, by weight, 0.1-2.0% polyvinyl alcohol, methyl-cellulose, and polyacrylamide in a single or composite manner and water is added to the fine powder of Fe-Si alloy, and kneaded and stirred to make the slurry of 20-50% in water content. This slurry is granulated to 20-400 $\mu$ m in the mean grain size by using a spray dryer device. Formation is made by using this granulated powder, and degreasing is achieved in the gaseous hydrogen flow to allow the sintering in vacuum or in the inert gas. The amount of the residual oxygen and carbon in the sintered body is reduced, the fluidability and lubricability of the powder during the formation is improved to improve the dimensional precision of the formed body and the productivity.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-120393

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

C 22 C 33/02

M

B 22 F 1/00

Y

C 22 C 38/00

303 S

38/02

H 01 F 1/22

審査請求 未請求 請求項の数 7 FD (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平6-234354

(22) 出願日

平成6年(1994)9月2日

(31) 優先権主張番号

特願平6-225857

(32) 優先日

平6(1994)8月26日

(33) 優先権主張国

日本 (JP)

(71) 出願人

000183417

住友特殊金属株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目7番19号

(72) 発明者

山下 治

大阪府三島郡島本町江川2丁目15-17 住  
友特殊金属株式会社山崎製作所内

(72) 発明者

植田 雅己

大阪府吹田市南吹田2丁目19番1号 住友  
特殊金属株式会社吹田製作所内

(74) 代理人

弁理士 押田 良久

(54) 【発明の名称】 Fe-Si系軟質磁性焼結合金の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 合金粉末とバインダーとの反応を抑制し、焼結体中の残留酸素量、残留炭素量を低減させるとともに、成形時の粉体の流動性、潤滑性を向上させて、成形体の寸法精度の向上及び生産性の向上を図り、厚肉形状や複雑形状でかつ優れた磁気特性を有するFe-Si系軟質磁性材料の製造方法の提供。

【構成】 湿式粉碎して歪み取りしたFe-Si系合金粉末にポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものと水とからなるバインダーを添加、混練してスラリー状となし、0°C~10°Cの低温で攪拌したスラリーをスプレードライヤー装置により平均粒度20μm~400μmの造粒粉となし、該造粒粉を用いて、成形、脱脂、焼結することにより、バインダーと滑剤の効果により優れた潤滑性とも相まって、粉体の流動性が格段に向上し、成形サイクルが向上するとともに、成形体密度を低下させることもなく、成形体密度のバラツキが少なく焼結後の寸法精度にも優れる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Fe-Si系合金微粉末に、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものを0.1~2.0wt%と水からなるバインダーを添加、混練、攪拌して含水率20~50wt%のスラリーとなし、該スラリーをスプレードライヤー装置により平均粒径20~400μmの造粒粉となし、該造粒粉を用いて、成形後に水素流気中で脱脂を行い、さらに真空中もしくは不活性ガス中で焼結する粉末冶金法により焼結合金を得ることを特徴とするFe-Si系軟質磁性焼結合金の製造方法。

【請求項2】 Fe-Si系合金微粉末は真空中もしくは不活性ガス中で300℃~800℃の温度で熱処理した鉄塊・粉化粉、アトマイズ粉であることを特徴とする請求項1に記載のFe-Si系軟質磁性焼結合金の製造方法。

【請求項3】 Fe-Si系合金微粉末はFe<sub>3</sub>Si化合物を主成分とするFe-Si系合金粉末とFe粉の混合粉であることを特徴とする請求項1に記載のFe-Si系軟質磁性焼結合金の製造方法。

【請求項4】 Fe<sub>3</sub>Si化合物を主成分とするFe-Si系合金粉末のSi量が6.5wt%~23wt%であることを特徴とする請求項3に記載のFe-Si系軟質磁性焼結合金の製造方法。

【請求項5】 バインダー添加後のスラリーを、0℃~10℃に冷却した状態で攪拌することを特徴とする請求項1に記載のFe-Si系軟質磁性焼結合金の製造方法。

【請求項6】 成形体を水素流気中で300℃~800℃の温度で脱脂することを特徴とする請求項1に記載のFe-Si系軟質磁性焼結合金の製造方法。

【請求項7】 焼結体を300℃~1000℃にて均一化熱処理することを特徴とする請求項1に記載のFe-Si系軟質磁性焼結合金の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、粉末冶金法によりFe-Si系軟質磁性焼結合金を製造する方法に係り、特に、特定のFe-Si系合金微粉末に特定のバインダーを添加混練してスラリーとなし、これをスプレードライヤー装置により平均粒径20~400μmの造粒粉となすことにより、成形時の粉体の流動性、潤滑性を向上させて、成形サイクルの向上、成形体の寸法精度を向上させ、厚み10mm以上の厚肉形状やヨークなどの複雑形状のFe-Si系軟質磁性焼結合金を提供することができるFe-Si系軟質磁性焼結合金の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 今日、家電製品を始めコンピューターの周辺機器や変圧器その他の電気機器の鉄心あるいはヨー

ク材、さらに磁気ヘッドのコアとして種々の軟質磁性材料が使用されており、そして複雑形状化、小型化、軽量化とともに高性能化が求められている。現在の代表的な軟質磁性材料としては、Mn-Zn、Ni-Znフェライトなどのソフトフェライト、Fe-Niを主成分とするペーマロイ、Fe-Al-Si系のセンダスト、さらにFe-Co系のペーメンジュール、Fe-Si系の珪素鋼などが挙げられる。

【0003】 上記の中でも、Fe-Si系の珪素鋼は、高い飽和磁束密度をもちながら他の軟質金属磁性材に比べて電気抵抗率が高いことを特徴とし、鉄損が低いために交流用用途、例えば、交直流リレー用や高周波用の鉄心等に広範囲に利用されている。一般に、FeにSiを添加すると透磁率と電気抵抗が増加するために、交流磁気特性が向上するが、Siの添加量を増やすにつれて材料が難くて脆い合金になり、塑性加工、冷間圧延、切断加工が困難になり、加工歩留りが低下する。このため、特に3wt%以上のSiを含有するFe-Si系合金では、コスト的に製造可能な部品及び用途は自ずと限定されていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】かかる欠点を補うために、鋳型の中にFe-Si系合金の融湯を注入し、冷却後に取り出すという精密鋳造により、複雑形状部品を作製する方法も取られているが、凝固時にFeとSiの重力偏析が生じたり、大きな気孔が残留して特に磁気特性の劣化を引起し、品質が不安定になる欠点があった。

【0005】 また、焼結後、所要の組成になるように平均粒径の大きなFe粉末と小さなFe-Si粉末を配合混合して、Fe粉末の塑性変形を利用してバインダーの役目をさせて圧縮成形した後、焼結する粉末冶金法も提案（特開昭62-27545号）されているが、粉末の流動性が悪いために成形時の型充填量がばらつきやすく、焼結後の寸法精度が不安定になる欠点があり、近年要求される10mm以上の厚肉形状で複雑形状で寸法精度の優れる製品の製造が困難であった。

【0006】 従来、Fe-Si系合金において、所定の形状体を作製するために金属射出成形法（MIM）の適用も行われているが、金属射出成形法では、一般にバインダー添加量が約10wt%と多いために焼結後に酸素と炭素が残留しやすく、磁気特性、特に透磁率の劣化を招きやすい問題がある。そこで、カップリング剤を添加してバインダー添加量を減らし、焼結後の残留炭素量と残留酸素量を減らし、磁気特性の向上を図る方法（特開平1-212702~212706号）も提案されているが、この方法でも優れた磁気特性を有する焼結体を作製するのは困難であった。

【0007】 また、金属射出成形法では、一般に焼結時の収縮率が大きくなるために、寸法形状の大きい製品では、焼結時にワレを生じたり、脱脂時にフクレが起こる

ために、特に厚み10mm以上の厚肉形状で複雑形状で寸法精度の優れる製品を得るのが困難だった。

【0008】一方、バインダーとしてポリビニルアルコールは、焼結フェライトなどの酸化物の製造に用いられ、例えば、フェライトの仮焼粉をボールミルにて平均粒度 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度まで湿式粉碎した後、ポリビニルアルコールなどのバインダーを0.6~1.0wt%を加え、スプレードライヤーによって50~100 $\mu\text{m}$ の造粒粉を作製し、該造粒粉を成形し焼結する方法などが行われているが、それらはいずれも成形後大気中で脱脂するために、バインダーは燃焼してしまい、焼結後に焼結体中に炭素はほとんど残留しないので有効である。

【0009】ところが、この発明の対象とするFe-Si系軟質磁性焼結合金の場合は、焼結を真空もしくは不活性ガス中で行う必要があるために、最適な脱脂条件で処理しなければ、当然焼結体中に酸素及び炭素が残留し、焼結密度が低下すると同時に磁気特性も劣化するので、容易には前述のフェライトの製造法は適用できない。

【0010】このようにFe-Si系軟質磁性焼結合金の製造方法において、Fe-Si系合金の加工性を改良したり、さらに金属射出成形法により成形方法を改良した試みが提案されているが、いずれの方法によつても近年要求されるような厚さが10mm以上の厚肉形状やヨーク等のごとき複雑形状でかつ優れた磁気特性を有するFe-Si系軟質磁性焼結合金を製造するのは困難であった。

【0011】この発明は、粉末冶金法により焼結合金を製造する方法において、合金粉末とバインダーとの反応を抑制し、焼結体中の残留酸素量、残留炭素量を低減させるとともに、成形時の粉体の流動性、潤滑性を向上させて、成形体の寸法精度の向上及び生産性の向上を図り、厚さが10mm以上の厚肉形状やヨーク等のごとき複雑形状でかつ優れた磁気特性を有するFe-Si系軟質磁性焼結合金の製造方法の提供を目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】発明者らは、Fe-Si系合金粉末とバインダーとの反応を抑制でき、焼結体の残留酸素量、残留炭素量を低減させる方法を種々検討した結果、バインダーとして少量のポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものと水とからなるバインダーを用いることにより、スプレー造粒工程においてFe-Si系合金粉末とバインダーとの反応を抑制することができ、焼結後の焼結体中の残留酸素量、残留炭素量を大幅に低減できることを知見した。

【0013】すなわち、上記バインダーが、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドそれぞれが単独の場合、その添加量を2.0wt%以下でスプレー造粒しても、成形時に金型へ粉末供給するため

のフィーダー内における振動にも十分耐えられる程度の粒子間結合力と、十分な流動性及び成形体強度を得ることができる、それらバインダーの2種類を複合した場合、その量を1.5wt%としても上記と同様な作用効果が得られること、さらに必要に応じて使用する滑剤も0.3wt%以下と極少量でよく、従来の金属射出成形の場合の約10wt%の添加量に比べてバインダー量を大幅に低減できることを知見した。

【0014】使用するFe-Si系合金粉末は、一般に10は鋳塊・粉化法、アトマイズ法によって焼結合金と同一組成に作製されるが、これらの粉末粒子は粒内部あるいは表面にかなり歪みエネルギーを蓄えており、この歪みのために、造粒後、バインダーと金属粉末の界面との間で電気2重層が形成されやすくなり、造粒粉の静電気により流動性を極度に低下させる。このため造粒前に粉末歪みを除去する熱処理工程、すなわち、真空中もしくは不活性ガス中にて300℃~800℃の温度範囲で熱処理を施すことにより、流動性の優れた造粒粉ができることを知見した。

【0015】また、前記鋳塊・粉化法、アトマイズ粉は、一般に粉碎コストが大であるために、脆弱なFe<sub>3</sub>A<sub>1</sub>型結晶構造を有するFe<sub>3</sub>Siを主成分とするFe-Si系インゴットを粗粉碎後この合金粉末を水あるいは有機溶媒中でボールミル、アトライターなどで湿式粉碎して粉末粒子の残留歪みの少ない微粉末を作製し、乾燥後にカーボニルFe粉を所要組成になるように添加混合して、スプレー造粒することにより、流動性の優れた造粒粉が安価に得られることを知見した。

【0016】また、Fe<sub>3</sub>Si化合物を主成分とする前記Fe-Si系合金粉末とFe粉の混合粉に上記のバインダーを添加、混練してスラリーを作製する工程で、0℃~10℃に冷却してスラリー攪拌することにより水とFe-Si系合金粉末との酸化反応を大幅に防止できることを知見した。さらに、水素中で脱脂することにより、バインダーをほとんど除去するために、脱脂後の焼結は引き続きそのまま昇温することにより進行させることができ、焼結密度も向上することを知見した。

【0017】湿式粉碎して得られたFe-Si系合金粉末に上記のバインダーを添加、混練して0℃~10℃の低温でスラリー状となし、該スラリーをスプレードライヤー装置により平均粒度が20 $\mu\text{m}$ ~400 $\mu\text{m}$ になるようにして得られた造粒粉を用いて成形することにより、造粒粉は十分な結合力を有し、バインダーと滑剤の効果による優れた潤滑性とも相まって、粉体の流動性が格段に向上し、成形体密度のバラツキや成形機の寿命を低下させることもなく、焼結後の寸法精度にも優れ、厚肉形状や複雑形状でかつ優れた磁気特性を有するFe-Si系軟質磁性焼結合金が効率よく得られることを知見し、この発明を完成した。

【0018】すなわち、この発明は、Fe-Si系合金

の脆弱さを利用して湿式粉碎により粒内歪みを緩和したFe-Si系合金粉末に、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものをお0.1~2.0wt%と含水率20~50wt%の水からなるバインダーを添加、混練した後、0℃~10℃の温度で搅拌してスラリー状となし、該スラリーをスプレードライヤー装置により平均粒度が20μm~400μmの造粒粉となし、該造粒粉を用いて、成形後に水素流気中で脱脂を行い、さらに真空中もしくは不活性ガス中で焼結後、均一化熱処理して歪みを除去して焼結合金を得ることを特徴とするFe-Si系軟質磁性焼結合金の製造方法である。

【0019】この発明の対象とするFe-Si系合金の組成において、FeへのSiの添加は、透磁率、電気抵抗の増加には有効であるが、Siが1wt%未満ではかかる添加の効果がなく、10wt%を越えると飽和磁束密度が極端に低下して実用性がなくなるため、Siは1~10wt%の含有とする。また、Fe<sub>3</sub>Al型結晶構造を有するFe<sub>3</sub>Si化合物を主成分とするFe-Si系合金粉末のSi量は6.5wt%~23wt%であり、6.5wt%未満では得られるFe<sub>3</sub>Si化合物のFeは体心立方構造となり、Siが6.5wt%含有のFe-Si合金粉末を用いることにより、得られるFe-Si合金はSiが1~6.5wt%であり、Siが23wt%を越えるとFe<sub>3</sub>Si化合物中に最密六方晶結晶構造を有するFe<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>が析出して、結晶反応を阻害するため好ましくなく、要求される組成によって、Fe<sub>3</sub>Si化合物を主成分とする所要のSi量含有のFe-Si粉末とFe粉の配合比を適宜選定できる。

【0020】この発明において、Fe-Si系焼結合金を作製するための素原料粉末は、所要組成からなる単一の鉄塊・粉化粉、アトマイズ粉末、所要組成からなる単一の合金を湿式粉碎した粉末や、例えば、Fe<sub>3</sub>Si化合物を主成分とするFe-Si系合金粉末を湿式粉碎した後、Fe粉を添加混合して所要組成に調整した粉末、さらには鉄損失、透磁率、製造性を改善するため、Mn、S、Ta、Cr、Ti、Al、Zr、V、W、Cu、Mg、Ag、Pb、Sb、Mo、Te、Seなど添加元素を加えた合金の湿式粉碎など、公知のFe-Si合金の粉末を用いることができる。

【0021】Fe-Si系合金粉末の製造方法も、鉄塊・粉化法、アトマイズ法などの公知の方法を適宜選定することができる。しかしこれらの粉末効果であるとともに、作製段階で粉末粒子に急冷、衝撃あるいは酸化などにより内部歪みまたは表面歪みが加わっているために、これら粉末に直接バインダーなどを添加して造粒すると、バインダーと金属粉末との界面に電気二重層が形成され、静電気により造粒後の造粒粉の流動性が著しく低下する。このためにスラリー化前に粉末の歪みを除去する熱処理工程を取り入れる必要がある。真空中もしくは

不活性ガス中での熱処理温度は、300℃未満では歪み取りが十分でなく、800℃を越える温度では粉末の一部が溶着し始めるので、熱処理温度は300℃~800℃の温度が好ましい。

【0022】一方、素原料コストの低減と粉末粒子の歪みを緩和するために、Fe-Si系の特に脆弱な合金組成であるFe<sub>3</sub>Si化合物を主成分とするインゴットを作製し、これを粗粉碎後、溶媒中で比較的歪みの加わらないボールミル、アトライターなどにより湿式粉碎して乾燥した粉末にFe粉を所要組成になるように添加し混合した粉末に、バインダーなどを添加して造粒すると、造粒後の造粒粉の流動性が静電気により低下することはなく、流動性が良好である。特に、湿式粉碎時の水あるいは有機溶媒とFe-Si系合金粉末との酸化反応を極力防止するために0℃~10℃に冷却してスラリー搅拌することが重要である。また、アトマイズ法による合金粉末の平均粒度は一般に5μmを越えるが、湿式粉碎は粉碎粒度を任意に設定でき、3μm以下の平均粒度のものが得られ、また、アトマイズ法よりも残留炭素量を低減でき、しかも安価に製造できる。

#### 【0023】バインダー

この発明において、合金粉末をスラリー状にするために、添加するバインダーには、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものに水を添加したもの用いる。バインダーとして、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドのそれぞれが単独の場合、その添加量が0.1wt%未満では、成形前の給粉時に造粒粉が壊れるとともに粉体の流動性が著しく低下し、また2.0wt%を越えると、焼結体における残留酸素量と残留炭素量が増加して透磁率が低下すると同時に焼結体が変形しやすくなるので、0.1wt%~2.0wt%の含有量が好ましい。これらのバインダーを2種類複合して用いる場合の含有量も、上記の各バインダーを単独で用いる場合と同様に、0.1wt%未満では造粒内の粒子間の結合力が弱く、成形前の給粉時に造粒粉が壊れるとともに粉体の流動性が著しく低下し、また1.5wt%を越えると焼結体における残留酸素量と残留炭素量が増加して透磁率が低下すると同時に焼結体が変形しやすくなるので、0.1wt%~1.5wt%の含有量が好ましい範囲である。

【0024】この発明において、原料粉末とバインダーの混合スラリー中に添加する水の含有量は、20wt%未満では、合金粉末とバインダーとを混練したスラリーの濃度が高くなつて、粘度が増加しすぎたため、該スラリーを後述する搅拌機からスプレードライヤー装置まで供給することができず、また、50wt%を越えるとスラリー濃度が低くなりすぎ、搅拌機内及び搅拌機のスラリー供給パイプ内で沈殿が起り、供給量が不安定になるとともにスプレードライヤー装置によって得られる造

粒粉の平均粒度が $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満となり、さらに粒度にバラツキを生じるため、 $20\text{ wt\%}\sim 50\text{ wt\%}$ が好ましい範囲である。さらに好ましくは、 $30\text{ wt\%}\sim 40\text{ wt\%}$ の範囲である。水としては、Fe-Si系合金粉末との反応を極力抑制するために、脱酸素処理した純水、あるいは窒素などの不活性ガスでバーリング処理した水を用いることが望ましい。また、バインダー添加後のスラリー攪拌は、チラーなどで $0^\circ\text{C}\sim 10^\circ\text{C}$ に冷却して、低温で行う方が合金粉末と水との酸化反応をより抑制することができ、 $10^\circ\text{C}$ を越える水温では、Fe-Si系合金粉末と水との酸化反応が急激に促進されて酸素量が増大するので好ましくない。

【0025】また、上述したバインダーにグリセリン、ワックスエマルジョン、ステアリン酸、フタル酸エステル、ペトリオール、グライコールなどの分散剤・潤滑剤のうち少なくとも1種を添加するか、あるいはさらに、n-オクチルアルコール、ポリアルキレン誘導体、ポリエーテル系誘導体などの消泡剤を添加すると、スラリーの分散性、均一性の向上及びスプレードライヤー装置中での粉化状態が良好になり、気泡が少なく、滑り性、流動性にすぐれる球形の造粒粉を得ることが可能になる。なお、分散剤、潤滑剤を添加する場合は、 $0.03\text{ wt\%}$ 未満の含有量では造粒粉を成形後の離型性改善に効果がなく、また $0.3\text{ wt\%}$ を越えると焼結体における残留炭素量と酸素量が増加して保磁力が増加して磁気特性が劣化するので、 $0.03\text{ wt\%}\sim 0.3\text{ wt\%}$ の含有量が好ましい。

#### 【0026】造粒方法

この発明において、合金粉末に上述したバインダーを添加、混練したスラリーは、スプレードライヤー装置によって造粒粉にする。まず、スプレードライヤー装置を用いた造粒粉の製造方法を説明すると、スラリー攪拌機からスラリーをスプレードライヤー装置に供給する、例えば、回転ディスクの遠心力で噴霧したり、加圧ノズル先端部で霧状に噴霧され、噴霧された液滴は、加熱された不活性ガスの熱風によって瞬時に乾燥されて造粒粉となり、回収部内の下部に自然落下する。

【0027】スプレードライヤー装置の構成としては、上記のディスク回転型、加圧ノズル型のいずれでもよいが、特に微粉末のFe-Si系合金粉末は非常に酸化しやすいために、装置のスラリー収納部分あるいは造粒粉の回収部分を不活性ガスなどで置換でき、かつその酸素濃度を常時3%以下に保持できる密閉構造であることが好ましい。

【0028】また、スプレードライヤー装置の回収部分の構成としては、回転ディスクあるいは加圧ノズルより噴霧された液滴を瞬時に乾燥させるために、回転ディスクの近傍あるいは加圧ノズルの上方に加熱された不活性ガスを噴射する噴射口を配置し、また、回収部内の下部に、噴射されたガスを回収部外へ排出する排出口を設け

るが、その際、予め装置外部あるいは装置に付属された加熱器で所要温度に加熱された不活性ガスの温度を低下させないように、上記噴射口を不活性ガスの温度に応じた温度、例えば $60\sim 150^\circ\text{C}$ に保持することが好ましい。

【0029】すなわち、不活性ガスの温度が低下すると、噴霧された液滴を短時間で十分乾燥することができなくなるため、スラリーの供給量を減少させなければならず能率が低下してしまう。また、比較的大きな粒径の造粒粉を作る場合は、回転ディスクの回転数あるいは加圧ノズルの圧力を低下させるが、その際に不活性ガスの温度が低下していると、噴霧された液滴を十分乾燥することができないので、結果としてスラリーの供給量を減少させることにより、大きな粒径の造粒粉を得る場合には極端に能率が低下することになる。従って、予め加熱された不活性ガスの温度をそのまま維持しながら回収部内へ送り込むには、噴射口の温度を $60\sim 150^\circ\text{C}$ に保持することが好ましく、特に $100^\circ\text{C}$ 前後が最も好ましい。

【0030】また、不活性ガスの噴射口と排出口の温度差が小さい場合も処理能率が低下する傾向があるので、排出口の温度は $50^\circ\text{C}$ 以下、好ましくは $40^\circ\text{C}$ 以下、特に好ましくは常温に設定することが望ましい。不活性ガスとしては、窒素ガスやアルゴンガスが好ましく、加熱温度は $60\sim 150^\circ\text{C}$ が好ましい。

【0031】造粒粉の粒度は、スプレードライヤー装置へ供給するスラリーの濃度や、その供給量、あるいは回転ディスクの回転数または加圧ノズルの圧力によって制御することができるが、造粒粉の平均粒径が $20\text{ }\mu\text{m}$ 未満では、造粒粉の流動性がほとんど向上せず、また、平均粒径が $400\text{ }\mu\text{m}$ を越えると、粒径が大きすぎて成形時の金型内への充填密度が低下するとともに成形体密度も低下し、ひいては、焼結後の焼結体密度の低下をきたすこととなるため好ましくなく、よって、造粒粉の平均粒径は $20\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ に限定する。特に好ましくは $50\sim 200\text{ }\mu\text{m}$ である。また、ふるいによりアンダーカット、オーバーカットを行うことにより、さらに極めて流動性に富んだ造粒粉を得ることができる。さらに、得られた造粒粉にステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ポリエチレングリコールなどの潤滑剤を少量添加すると、さらに流動性を向上させることができ有効である。

【0032】造粒後の工程、すなわち、成形、焼結、熱処理などの条件、方法は公知のいずれの粉末冶金的手段を採用することができる。以下に好ましい条件の一例を示す。成形は、公知のいずれの成形方法でも採用できるが、圧縮成形で行うことが最も好ましく、その圧力は $0.3\sim 2.0\text{ T}\text{o}\text{n}/\text{cm}^2$ が好ましい。また、複雑形状品を成形する場合には、スプレー造粒粉は流動性に

優れているために、多段プレス機により成形することができ、かなり複雑な形状のものまで対応できる。

【0033】成形後、焼結前において、真空中で加熱する一般的な方法や、水素流気中で100℃～200℃/時間で昇温し、300℃～800℃で1～2時間保持する方法などにより脱バインダー処理を行うことが好ましい。特に、磁気特性の優れたFe-Si合金を作製する場合には、焼結後の残留酸素量と残留炭素量を低減するために、水素流気中で脱バインダー処理を施すことが不可欠である。300℃以下の温度では、脱バインダーが十分でなく、バインダーを完全に除去できず、高純度の焼結体が得られない。また、800℃を越える温度では原料粉末表面の不純物を除去する前に粉末同士の焼結が早く進行するために、不純物が除去できなくなる。

【0034】なお、金属射出成形体の場合と異なり、バインダー添加量が数分の一と少ないために、脱バインダー時の昇温スピードをバインダー無添加のものとほぼ同等のスピードに設定しても、特に割れ、フクレは発生しないので、金属射出成形に比べて高能率で生産対応できる利点がある。脱バインダー処理後は、真空中もしくは不活性ガス中で引き続いて加熱昇温して焼結を行うことが好ましく、800℃を越えてからの昇温速度は任意に選定すればよく、例えば100～300℃/時間など、公知の昇温方法を採用できる。

【0035】脱バインダー処理後の成形品の焼結並びに焼結後の熱処理条件は、選定した合金粉末に応じて適宜選定されるが、焼結並びに焼結後の熱処理条件としては、1200℃～1350℃、1～2時間保持する焼結工程、300℃～1000℃、1～2時間保持する均一化処理工程が好ましい。さらに好ましい均一化処理温度は500℃～900℃である。

#### 【0036】

【作用】この発明は、熱処理して歪み取りしたFe-Si系のアトマイズ合金粉末あるいはFe<sub>3</sub>Siを主成分とするFe-Si合金の湿式粉碎粉にFe粉を添加混合した混合粉末に、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または複合したものと水とからなるバインダーを添加、混練してスラリー状となし、0℃～10℃の低温で搅拌したスラリーをスプレードライヤー装置により平均粒度20μm～400μmの造粒粉となし、該造粒粉を用いて、成形、脱脂、焼結することにより、バインダーと滑剤の効果により優れた潤滑性とも相まって、粉体の流動性が格段に向上し、成形サイクルが向上するとともに、成形体密度のバラツキを低下させることもなく、焼結後の寸法精度にも優れる、厚肉形状や複雑形状で、かつ優れた磁気特性を有するFe-Si系軟質磁性焼結合金が得られる。

【0037】また、この発明による製造方法は、金属射出成形法に比べて脱脂時間が大幅に短縮されると同時に残留酸素量と残留炭素量を低減するために、製造コスト

トの低減と品質の安定化を図ることができる利点がある。さらに、この発明における造粒粉は、バインダーによって被覆されているために、大気中において酸化しがたいので、成形工程における作業性が向上する利点もある。

#### 【0038】

##### 【実施例】

###### 実施例1

Si 3.0 wt% 残部Feからなる平均粒径9.8 μm のガストアトマイズ粉を表1に示す熱処理温度でArガス中で熱処理した後、該粉末に同表に示す種類及び添加量のバインダー、水、滑剤などを添加して同表に示す搅拌温度で各5時間搅拌してスラリーを作製した。該スラリーをチャンバー内を窒素ガスで置換して酸素濃度を0.5%まで低下させた密閉式のディスク回転型スプレードライヤー装置により、熱風入口温度を100℃、熱風出口温度を40℃に設定して造粒を行った。

【0039】該造粒粉をプレス機を用いて、圧力1T<sub>0</sub>n/cm<sup>2</sup>で10mm×15mm×厚み10mmの形状に成形した後、水素流気中で室温から600℃までを昇温速度100℃/時で加熱する脱バインダー処理を行い、引き続いて真空中で1300℃まで昇温し2時間保持する焼結を行った後、800℃で1時間保持の均一化処理をして冷却して焼結体を得た。また、この時磁気特性測定用サンプルとして30φ×24φ×5tのリングをプレス成形して上記材料と同時に脱脂、焼結、均一化処理を行った。

【0040】次に、直流磁気特性をAUTOMATIC D.C. B-H CURVE TRACERによつて測定し、表2に記載するごとく、最大透磁率μ<sub>max</sub>、保磁力Hc、200eにおける磁束密度B<sub>20</sub>の値を得た。また鉄損評価装置により交流磁気特性である鉄損を求めた。造粒粉の流動性、焼結体の相対密度、残留酸素量と残留炭素量、磁気特性を表2に示す。ここでは相対密度はFe-3%Siのインゴットの密度を真密度として用いた。なお、流動性は内径8mmのロート管を100gの原料粉が自然落下し通過するまでに要した時間で測定した。また、造粒粉の粒度はメッシュで篩通して重量を平均した値である。造粒粉の流動性は、20sec以下を目標とし、また鉄損は磁束密度5kG、周波数1MHzでの値で1000(J/m<sup>3</sup>)以下を目標とした。また、得られた焼結体には、ワレ、ヒビ、変形などはまったく見られなかった。なお、原料粉末の熱処理温度が150℃と900℃の場合には、表1、2の比較例(No.1とNo.5)の粉体の流動性が悪いために、プレス成形で複雑形状品の作製が困難であるので、適用外とした。

#### 【0041】実施例2

Si 14.4 wt% 残部Feからなる原料をArガス雰囲気中で高周波溶解してFe<sub>3</sub>Si化合物のボタン状溶

11

製合金を得た後、該インゴットを粗粉碎し、さらにディスクミルにより約 $30\text{ }\mu\text{m}$ の粒度に粉碎した。該粉末を表3に示す溶媒を入れたボールミルに装入した後、チラーで $5^\circ\text{C}$ に冷却した槽の中にボールミルを入れて10時間回転して微粉碎した。得られた $\text{Fe}_3\text{Si}$ 化合物の粉末の平均粒径は $3.3\text{ }\mu\text{m}$ であった。該粉碎スラリーを真空中で乾燥した後、 $\text{Fe}_3\text{Si}$ 化合物粉末と平均粒径 $4.7\text{ }\mu\text{m}$ のカーボニル $\text{Fe}$ 粉を $\text{Fe}-3\%\text{Si}$ の組成になるように添加混合した後、表3に示す種類及び添加量のバインダー、水、滑剤などを添加して、同表に示す搅拌温度で各5時間搅拌しスラリーを作製した。該スラリーをチャンバー内を窒素ガスで置換して酸素濃度を $0.5\%$ まで低下させた密閉式のディスク回転型スプレードライヤー装置により、熱風入口温度を $100^\circ\text{C}$ 、熱風出口温度を $40^\circ\text{C}$ に設定して造粒を行った。

【0042】該造粒粉をプレス機を用いて、圧力 $1\text{ Ton/cm}^2$ で $10\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times$ 厚み $10\text{ mm}$ の形状に成形した後、水素流気中で室温から $600^\circ\text{C}$ までを昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{時}$ で加熱する脱バインダー処理を行い、引き続いて真空中で $1300^\circ\text{C}$ まで昇温し2時間保持する焼結を行った後、 $800^\circ\text{C}$ で1時間保持の均一化熱処理をして冷却して焼結体を得た。また、この時、磁気特性測定用サンプルとして $30\phi \times 24\phi \times 5t$ のリングをプレス成形して上記試料と同時に脱脂、焼結、均一化熱処理を行った。

【0043】次に、直流磁気特性測定をAUTOMATIC I C D. C. B-H CURVES TRACERによって測定し、表4に記載するごとく、最大透磁率 $\mu_{max}$ 、保磁力 $H_c$ 、 $200\text{ Oe}$ における磁束密度 $B_{20}$ の値を得た。また鉄損評価装置により交流磁気特性である鉄損を求めた。造粒粉の流動性、焼結体の相対密度、残留酸素量と残留炭素量、磁気特性を表4に示す。ここで相対密度は $\text{Fe}-3\%\text{Si}$ のインゴットの密度を真密度として用いた。なお、流動性は内径 $8\text{ mm}$ のロートの管を $100\text{ g}$ の原料粉が自然落下し通過するまでに要した時間で測定した。また、造粒粉の粒度はメッシュで篩通して重量平均した値である。造粒粉の流動性は、 $20\text{ sec}$ 以下を目標とし、また鉄損は磁束密度 $5\text{ kG}$ 、周波数 $1\text{ MHz}$ での値で $1000(\text{J}/\text{m}^3)$ 以下を目標とした。また得られた焼結体には、ワレ、ヒビ、変形などはまったく見られなかった。なお、ポリビニルアルコールのバインダー添加量を $0.05\text{ wt\%}$ としたNo. 15の造粒粉は、流動性が悪いために、複雑形状品の成形が困難となるために適用外とした。

40 【0046】

【表1】

12

$\text{i}$ 化合物の湿式粉碎した粉末と $\text{Fe}$ 粉との混合による $\text{Fe}-\text{Si}$ 系化合物の作製は、アトマイズ粉に比べて、原料コストの低減を図ることができる利点を有する。

## 【0044】実施例3

Arガス中で $400^\circ\text{C} \times 2\text{ H}$ の熱処理を行った実施例1の原料粉末(表5)と $\text{Fe}_3\text{Si}$ を湿式粉碎し、粉末とカーボニル $\text{Fe}$ 粉の実施例2の混合粉末(表7)に、各自表5と7に示す種類及び添加量のバインダー、水、滑剤などを添加して、 $5^\circ\text{C}$ の搅拌温度で5時間搅拌しスラリーを作製した。該スラリーを実施例1と同一条件でスプレー造粒を行った。該造粒粉をプレス機を用いて、圧力 $1\text{ Ton/cm}^2$ で $10\text{ mm} \times 15\text{ mm} \times$ 厚み $10\text{ mm}$ の形状に成形した後、水素流気中で室温から $600^\circ\text{C}$ までを昇温速度 $100^\circ\text{C}/\text{時}$ で加熱する脱バインダー処理を行い、引き続いて真空中で $1300^\circ\text{C}$ まで昇温し2時間保持する焼結を行った後、 $800^\circ\text{C}$ で1時間保持の均一化熱処理をして冷却して焼結体を得た。また、この時、磁気特性測定用サンプルとして $30\phi \times 24\phi \times 5t$ のリングをプレス成形して上記試料と同時に脱脂、焼結、均一化熱処理を行った。

【0045】次に、直流磁気特性測定をAUTOMATIC I C D. C. B-H CURVES TRACERによって測定し、表6と8に記載するごとく、最大透磁率 $\mu_{max}$ 、保磁力 $H_c$ 、 $200\text{ Oe}$ における磁束密度 $B_{20}$ の値を得た。また鉄損評価装置により交流磁気特性である鉄損を求めた。造粒粉の流動性、焼結体の相対密度、残留酸素量と残留炭素量、磁気特性を表6と8に示す。ここで相対密度は $\text{Fe}-3\%\text{Si}$ のインゴットの密度を真密度として用いた。なお、流動性は内径 $8\text{ mm}$ のロートの管を $100\text{ g}$ の原料粉が自然落下し通過するまでに要した時間で測定した。また、造粒粉の粒度はメッシュで篩通して重量平均した値である。造粒粉の流動性は、 $20\text{ sec}$ 以下を目標とし、また鉄損は磁束密度 $5\text{ kG}$ 、周波数 $1\text{ MHz}$ での値で $1000(\text{J}/\text{m}^3)$ 以下を目標とした。また得られた焼結体には、ワレ、ヒビ、変形などはまったく見られなかった。なお、ポリビニルアルコールのバインダー添加量を $0.05\text{ wt\%}$ としたNo. 15の造粒粉は、流動性が悪いために、複雑形状品の成形が困難となるために適用外とした。

40

【表1】

No	原料粉末の 熱処理 (°C)×2H	バインダー		滑剤		スラリー 焼成温度 (°C)	平均粒度 (μm)	備考
		種類	添加量 (wt%)	水含有量 (wt%)	種類	添加量 (wt%)		
1	150	ポリビニルアルコール	1.0	35	グリセリン ステアリン酸	0.10 0.10	5 90	比較例
2	350	"	"	"	"	"	"	実施例
3	500	"	"	"	"	"	"	実施例
4	770	"	"	"	"	"	"	実施例
5	900	"	"	"	"	"	"	実施例
6	500	ポリビニルアルコール	1.0	35	グリセリン ステアリン酸	0.10 0.10	8 92	実施例
7	"	"	"	"	"	"	16	比較例
8	"	"	"	"	"	"	20	比較例

【0047】

【表2】

(9)

16

【0048】  
【表3】

10

20

30

No	流動性 (秒)	殘留酸素量 (ppm)	殘留炭素量 (ppm)	相對密度	直流磁氣特性			交流磁氣特性	備 考
					B <sub>20</sub> (G)	iHc(Oe)	H <sub>max</sub>		
実 施 例	1	25	400	250	97	14100	1.5	4100	900 比較例
	2	18	600	270	98	14500	1.3	4300	800 實施例
	3	17	800	300	98	14500	1.2	4300	800 實施例
	4	16	800	350	98	14200	1.2	4300	800 實施例
	5	26	800	340	94	13100	1.6	4000	1400 比較例
	6	16	800	400	98	14400	1.2	4300	800 實施例
	7	18	1000	500	86	13700	1.4	4000	1200 比較例
	8	18	1500	700	92	12600	1.8	3600	2400 比較例

17

18

No	ボールミル 粉碎時の溶媒	バインダー		滑剤		スラリー 搅拌温度 (℃)	平均粒度 (μm)	備考
		種類	添加量 (wt%)	水含有量 (wt%)	種類			
9	シクロヘキサン	ポリビニルアルコール	1.0	35	グリセリン ステアリン酸	0.10 0.10	6 90	実施例
10	"	"	"	"	"	"	20	95 比較例
11	水	ポリビニルアルコール	1.0	35	グリセリン ステアリン酸	0.10 0.10	6 90	実施例
12	"	"	"	"	"	"	8 93	実施例
13	"	"	"	"	"	"	15 88	比較例
14	"	"	"	"	"	"	20 89	比較例

【0049】

【表4】

20

【0050】  
【表5】

10

20

30

19

No	流動性 (秒)	殘留酸素量 (ppm)	殘留炭素量 (ppm)	相對密度	直流磁氣特性			交流磁氣特性	備 考
					B <sub>20</sub> (G)	iH <sub>c</sub> (Oe)	I <sub>max</sub>		
実 施 例	9	17	450	260	98	14300	1.3	4200	800 実施例
	10	16	850	370	95	13400	1.5	4000	1300 比較例
	11	16	400	300	98	14400	1.2	4300	800 実施例
	12	16	600	450	98	14200	1.2	4300	800 実施例
	13	16	1000	580	96	13500	1.4	4000	1200 比較例
	14	16	1300	620	93	12800	1.6	3700	2200 比較例

21

22

No	原料	熱処理温度 (C)×2H	バインダー		滑剤		チラー 温度 (C)	平均 粒度 (μm)	備考
			種類	添加量 (wt%)	水含有量 (wt%)	グリセリン (wt%)	ステアリン酸 (wt%)		
15	アトマイズ	400	ポリビニルアルコール	0.05	35	0.05	0.05	5	25 比較例
16	"	"	"	0.10	35	"	"	"	38 実施例
17	"	"	"	0.50	35	"	"	"	66 実施例
18	"	"	"	2.00	36	"	"	"	102 実施例
19	"	"	"	3.00	37	"	"	"	115 比較例
20	"	"	メチルセルロース	0.50	35	"	"	"	64 実施例
21	"	"	"	1.00	36	"	"	"	77 実施例
22	"	"	"	3.00	37	"	"	"	91 比較例
23	"	"	ポリビニルアルコール メチルセルロース	0.50 0.50	35	"	"	"	78 実施例
24	"	"	"	0.75 0.75	36	"	"	"	89 実施例
25	"	"	"	1.50 1.50	37	"	"	"	101 比較例

【0051】

【表6】

No	流動性 (秒)	殘留酸素量 (ppm)	殘留炭素量 (ppm)	相對密度	直流磁氣特性		交流磁氣特性	備 考
					B <sub>20</sub> (G)	iHc(Oe)		
15	26	320	180	98	14300	1.2	4300	700 比較例
16	19	380	200	98	14400	1.2	4300	800 實施例
17	17	450	230	98	14400	1.2	4300	800 實施例
18	15	520	310	98	14200	1.3	4100	800 實施例
19	15	940	520	95	13500	1.6	3700	2100 比較例
20	19	470	240	98	14400	1.2	4200	800 實施例
21	19	500	290	98	14300	1.2	4300	800 實施例
22	16	850	410	96	13600	1.5	3800	1300 比較例
23	18	500	240	98	14400	1.2	4200	700 實施例
24	16	610	330	98	14300	1.2	4200	800 實施例
25	16	890	510	95	13400	1.6	3600	2200 比較例

【0052】

【表7】

No	原料	熱處理温度 (℃)×2H	バインダー		滑剤		チラー 温度 (℃)	平均 粒度 (μm)	参考
			種類	添加量 (wt%)	水含有量 (wt%)	グリセリン (wt%)	ステアリン酸 (wt%)		
26	ポーラミル	無	ポリビニルアルコール	0.05	35	0.05	0.05	5	37 比較例
27	"	"	"	0.10	35	"	"	"	45 実施例
28	"	"	"	0.50	35	"	"	"	72 実施例
29	"	"	"	2.00	36	"	"	"	118 実施例
30	"	"	"	3.00	37	"	"	"	127 比較例
31	"	"	メチルセルロース	0.50	35	"	"	"	73 実施例
32	"	"	"	1.00	35	"	"	"	84 実施例
33	"	"	"	3.00	37	"	"	"	100 比較例
34	"	"	ポリビニルアルコール メチルセルロース	0.50 0.50	35	"	"	"	84 実施例
95	"	"	"	0.75	36	"	"	"	95 実施例
36	"	"	"	1.50	37	"	"	"	114 比較例
				1.50					

【0053】

【表8】

No	流動性 (秒)	残留酸素量 (ppm)	残留炭素量 (ppm)	相対密度	直流磁気特性			交流磁気特性 銅損(J/m <sup>3</sup> )	備考
					B <sub>20</sub> (G)	iHc(Oe)	μ <sub>max</sub>		
26	24	330	120	99	14500	1.1	4400	700	比較例
27	18	410	150	98	14400	1.2	4300	800	実施例
28	16	520	180	98	14400	1.2	4300	800	実施例
29	15	600	740	98	14200	1.2	4300	800	実施例
30	14	1150	430	94	13300	1.7	3600	2500	比較例
31	19	490	200	98	14400	1.2	4300	800	実施例
32	18	540	210	98	14300	1.2	4300	800	実施例
33	17	1080	330	95	13500	1.6	3700	2200	比較例
34	18	510	210	98	14400	1.2	4300	800	実施例
35	16	650	260	98	14300	1.2	4300	800	実施例
36	15	1140	430	94	13200	1.7	3600	2600	比較例

## 実施例

## 【0054】

【発明の効果】実施例から明らかなように、Fe-Si系合金粉末を水あるいは溶媒中で湿式粉碎した後、真空乾燥した微粉末に、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ポリアクリルアミドを単独または2種類複合したものと水とからなるバインダーを添加、混練し、スラリー状となし、該スラリーを0℃～10℃の温度に冷却して攪拌した後、スプレードライヤー装置により平均粒径20～400μmの造粒粉となし、該造粒粉を用いて

40 プレス成形し、水素流気中で特定温度条件にて脱脂を行った後、真空中もしくは不活性ガス中で焼結する粉末冶金法により、焼結密度が高く、磁気特性の優れた焼結体が得られることがわかった。この発明による造粒粉は非常に流動性が良好であるために、多段プレス成形により複雑形状の成形体を作製することができるので、今後のFe-Si系軟質磁性焼結合金の用途が拡大されると考えられる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所  
H O 1 F 1/22